

L3 ANSWER 1 OF 1 WPINN [REDACTED] COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP. STN
AI JP 1992-134135 920427; JP 1992-134135 19[REDACTED]427
PI JP 05306290 A 19931119 (199351)* 7 C07F007-18
JP 2608362 B2 19970507 (199723) 7 C07F007-18
TI Producing organic silicon cpds. having (meth)acryl functional gps. - by
reacting (meth)acrylic acid with organic silicon cpd., having chloro- or
bromo- substd. structure contg. tert. amine.
PA (SHIE) SHINETSU CHEM IND CO LTD
AB JP 05306290AUPAB: 19940209
Producing organic silicon cpd. having (meth)acryl functional groups of the
general formula $CH_2=CR_1COOH$ (I) with an organic silicon cpd. having Cl- or
Br- substd. hydrocarbon gps. of general formula (II) in the presence of a
cyclic structure contg. tert. amine cpd. (where R1 is CH3 or H; X is Cl or
Br; R2 is 1-10C divalent hydrocarbon gp.; R3 is CH3 or CH2CH3; n is 1, 2
or 3).
The tert. amine is e.g. 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undene-7-ene (DBU),
1,4-diazabicyclo-(2,2,2)octane and 1,5-diazabicyclo(4,3,0)non5-ene.
USE/ADVANTAGE - Introduces the (meth)acryl functional gps. easily
into organic silicon cpds. using easily handlable and cheap starting
materials.
In an example, in a flask were placed 175.1g of DBU and 150g of
toluene, to which 79.3g of acrylic acid was added gradually under N2
stream, followed by heating at 90deg.C, when 182.7g of gamma-chloropropyl
methyldimethoxysilane was added slowly, resulting in 149.7 of
gamma-acryloxypropyl methyldimethoxysilane.
Dwg.0/0

BEST AVAILABLE COPY

(51)Int.Cl.⁵

C 07 F 7/18

識別記号

C 8018-4H

序内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-134135

(22)出願日 平成4年(1992)4月27日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 山谷 正明

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコーン電子材料

技術研究所内

(72)発明者 柳澤 秀好

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコーン電子材料

技術研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 (メタ)アクリル官能基含有有機珪素化合物の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 取扱が容易で安価な原料を用い、容易に収率良く(メタ)アクリル官能基を有する有機珪素化合物を製造することのできる新規な方法を提供する。

【構成】 (メタ)アクリル酸とClまたはBr置換炭化水素基を有する有機珪素化合物(例、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン)とを環構造含有第3級アミン化合物、例えば1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene、ピリジン、N,N-ジメチルアニリン、の存在下に反応させて、例えば、 γ -アクリロキシプロピルジメトキシシランを製造する。

【特許請求の範囲】

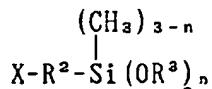
【請求項1】 (a) 一般式 (I)



(式中、R¹はCH₃ またはH を表す。) で示される (メタ) アクリル酸と

(b) 一般式 (II)

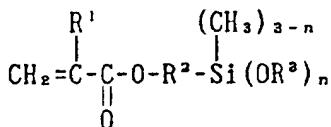
【化1】



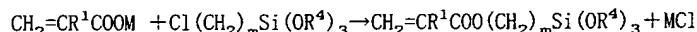
(式中、X はClまたはBrを表し、R²は炭素数1～10の二価炭化水素基を表し、R³はCH₃ またはCH₂CH₃を表し、n は1、2 または3である。) で示されるClまたはBr置換炭化水素基を有する有機珪素化合物とを

(c) 環構造含有第3級アミン化合物の存在下に反応させることを特徴とする、一般式 (III)

【化2】

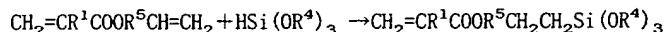


(式中、R¹、R²、R³およびn は前記に同じ。) で示される (メタ) アクリル官能基含有有機珪素化合物の製造方



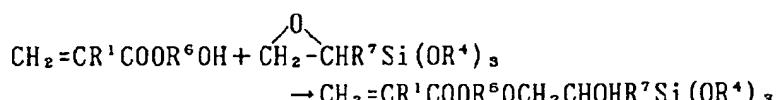
(式中、R¹はH またはCH₃ 、R⁴はCH₃ またはCH₂CH₃、M は1価金属、m は1～4の整数)

[2] アリル (メタ) アグリレートのような不飽和二重



(式中、R¹、R⁴ は前記に同じ、R⁵は-(CH₂)_m-、但し m は1～3)

[3] ヒドロキシ基を含有する (メタ) アクリル酸誘導体とエポキシ基含有シラン化合物とを開環反応させること



(式中、R¹、R⁴ は前記に同じ、R⁶は-(CH₂)_n-、但し n は1～6、R⁷は炭素数2～4の二価炭化水素基あるいは酸素原子を含む二価炭化水素基)

【0003】前記 [1] の方法については種々検討されている。まず、特公昭39-30271号公報には (メタ) アクリル酸の第3級アミン塩を使用することが記載されている。また、特公昭42-23332号公報には (メタ) アクリル酸のアルカリ金属塩を使用し、触媒として第3級アミン化合物あるいは第4級アンモニウム塩を併用することが記載されている。また、特開昭52-73826号公報には (メタ) アクリル酸のアルカリ金属塩を使用し、触媒として単環状ポリエーテルあるいは多環状ポリエーテルを併用することが記載されている。また、特開昭56-104890号

法。

【請求項2】前記の環構造含有第3級アミン化合物が1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octaneおよび1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-eneから選ばれたものである請求項1に記載の有機珪素化合物の製造方法。

【請求項3】前記の一般式 (II) で示されるClまたはBr置換炭化水素基を有する有機珪素化合物がγ-クロロプロピルトリメトキシシランおよびγ-クロロプロピルメチルジメトキシシランから選ばれたものである請求項2に記載の有機珪素化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は (メタ) アクリル官能基含有有機珪素化合物を容易に収率良く製造することができる新規な方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 (メタ) アクリル官能基を含有する有機珪素化合物の合成方法としては大別すると以下の3系統の方法が知られている。

[1] (メタ) アクリル酸の塩化合物とクロロアルキルシランとを脱塩反応により反応させ (メタ) アクリル官能基を導入する方法。例えば、

結合を有する化合物とヒドロシランとを遷移金属化合物の存在下に反応させるいわゆるヒドロシリル化反応により (メタ) アクリル官能基を導入する方法。例えば、

とにより (メタ) アクリル官能基を導入する方法。例えば、

【化3】

公報には (メタ) アクリル酸のアルカリ金属塩を使用し、触媒として第4級ホスホニウム塩を併用することが記載されている。さらに、特開平3-209388号公報には

(メタ) アクリル酸のアルカリ金属塩を使用し、触媒として特定構造の第4級アンモニウム塩を併用して低温で反応させることが記載されている。

【0004】[2] の方法については、特公昭38-2136号公報に開示されている。また、[3] の方法についても上記と同じ公報に開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、[1] の方法においては、反応に使用する (メタ) アクリル酸のアルカリ金属塩が固体であるため取扱いにくく、また高価で

あって、(メタ)アクリル官能基含有シランは製造しにくく高価格になるという問題がある。また、(メタ)アクリル酸のトリエチルアミンなどを使用して形成した第3級アミンとの塩の場合は、反応には100～150℃の厳しい条件が必要で、しかも50%以下の極めて低い収率でしか目的物が得られないという欠点がある。

【0006】[2]の方法は製造方法としては簡便であるが、特にアクリル酸系では原料のアリルアクリレートなどの不飽和二重結合含有アクリル酸エステルが不安定で製造しにくいため高価となり、この方法においても

(メタ)アクリル官能基含有シランは製造しにくく高価になるという問題がある。[3]の方法についても同様に問題があり、改良が求められていた。

【0007】このようなことから、本発明は、取扱が容易で安価な原料を用い、温和な条件で収率良く容易に

(メタ)アクリル官能基が導入できるような、新規な製造方法を提供しようとしてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、塩を形成していない

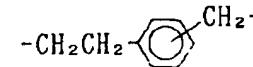
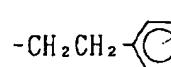
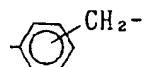
(メタ)アクリル酸そのものを用い、これとClまたはBr置換炭化水素基を有する有機珪素化合物とを環構造含有第3級アミン化合物の存在下に反応させる方法によれば、課題解決の可能性があることを見出して本発明に至った。

【0009】本発明の(メタ)アクリル官能基含有有機珪素化合物の製造方法は前記の課題を解決したものであり、これは、

(a) 一般式 (1)



(式中、R¹はCH₃またはHを表す。)で示される(メ



などが挙げられる。R³はメチル基またはエチル基を表す。nは1, 2, 3を示す。

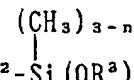
【0012】このようなClまたはBr置換炭化水素基を有する有機珪素化合物の具体例としては以下のものを挙げることができる。

(CH₃O)₃SiCH₂Cl、(CH₃O)₃SiCH₂Cl、(CH₃CH₂O)₃SiCH₂Cl、
(CH₃O)₂Si(CH₃)₂CH₂Cl、
(CH₃CH₂O)₂Si(CH₃)CH₂Cl、CH₃OSi(CH₃)₂CH₂Cl、CH₃CH₂O
Si(CH₃)₂CH₂Cl、
(CH₃O)₃SiCH₂CH₂CH₂Cl、(CH₃O)₃SiCH₂CH₂Br、(CH₃CH₂O)₃SiCH₂CH₂Cl、
(CH₃CH₂O)₃SiCH₂CH₂CH₂Br、(CH₃O)₂Si(CH₃)CH₂CH₂CH₂C
l、
(CH₃O)₂Si(CH₃)CH₂CH₂CH₂Br、(CH₃CH₂O)₂Si(CH₃)CH₂CH₂CH₂
Cl、
(CH₃CH₂O)₂Si(CH₃)CH₂CH₂CH₂Br、CH₃OSi(CH₃)₂CH₂CH₂CH(C
H₃)CH₂Br、

タ) アクリル酸と

(b) 一般式 (II)

【化4】



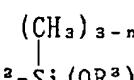
(式中、XはClまたはBrを表し、R²は炭素数1～10の二価炭化水素基を表し、R³はCH₃またはCH₂CH₃を表し、nは1、2または3である。)で示されるClまたはBr置換炭化水素基を有する有機珪素化合物と

(c) 環構造含有第3級アミン化合物の存在下に反応させることを特徴とするものである。

【0010】以下に本発明について詳しく説明する。本発明の製造方法における反応原料(a)の(メタ)アクリル酸としては、一般に市販されているものを使用することができるが、必要に応じて、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、モレキュラーシーブなどの脱水剤を用いて脱水してから使用してもよい。

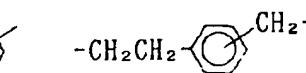
【0011】反応原料(b)のClまたはBr置換炭化水素基を有する有機珪素化合物は、一般式

【化5】

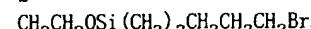


で示される。式中のXはCl、Brが好適である。R²は炭素数1～10の二価炭化水素基で、芳香環を含むものと含まないものの両方を表す。具体例としては-CH₂-、-CH₂CH₂C
H₂-、-CH(CH₃)CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-、-(CH₂)₆-、-(CH₂)
₈-、-(CH₂)₁₀-、

【化6】



Cl、



【0013】(CH₃O)₃SiCH₂CH(CH₃)CH₂Cl、(CH₃O)₃SiCH₂CH(C
H₃)CH₂Br、

(CH₃CH₂O)₃SiCH₂CH(CH₃)CH₂Cl、(CH₃CH₂O)₃SiCH₂CH(C
H₃)CH₂Br、

(CH₃O)₂Si(CH₃)CH₂CH(CH₃)CH₂Cl、(CH₃O)₂Si(CH₃)CH₂CH
(CH₃)CH₂Br、

(CH₃CH₂O)₂Si(CH₃)CH₂CH(CH₃)CH₂Cl、(CH₃CH₂O)₂Si(C
H₃)CH₂CH(CH₃)CH₂Br、

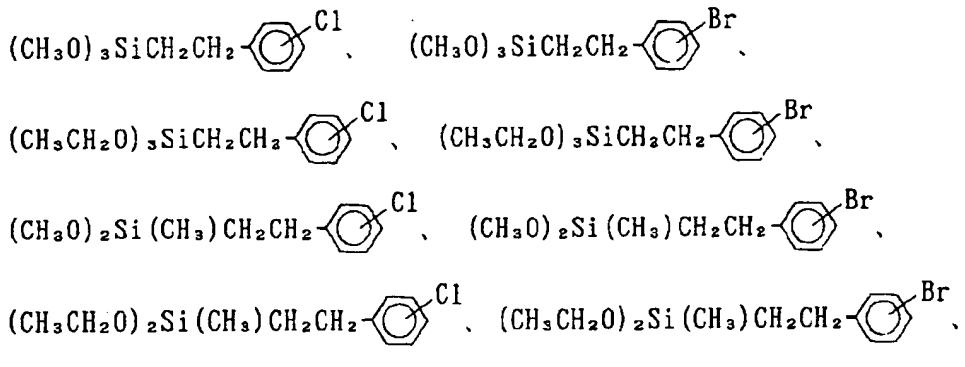
CH₃OSi(CH₃)₂CH₂CH(CH₃)CH₂Cl、CH₃OSi(CH₃)₂CH₂CH(C
H₃)CH₂Br、

CH₃CH₂OSi(CH₃)₂CH₂CH(CH₃)CH₂Cl、CH₃CH₂OSi(CH₃)₂CH₂
CH(CH₃)CH₂Br、

【0014】(CH₃O)₃Si-(CH₂)₆-Cl、(CH₃O)₃Si-(CH₂)₆-
Br、(CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₆-Cl、

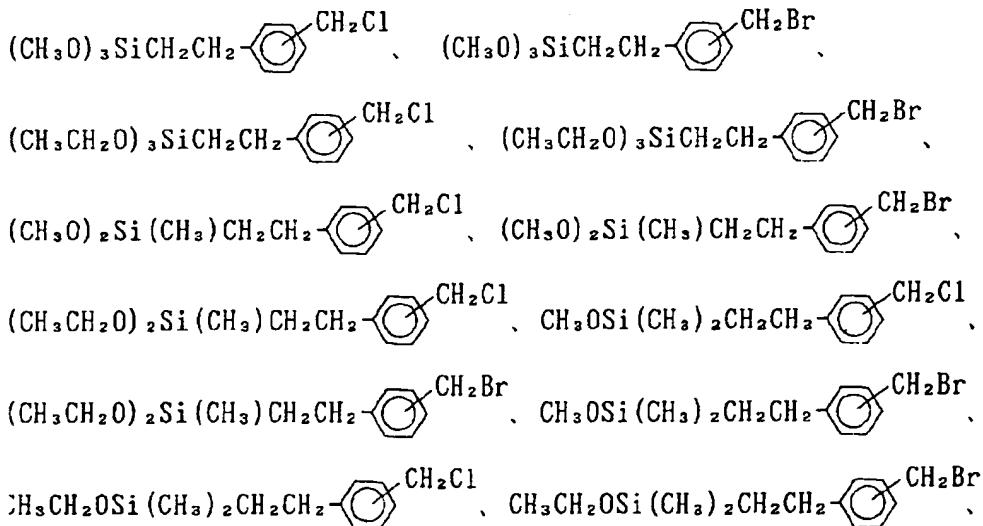
$(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_6-Br$, $(CH_3O)_3Si(CH_3)-(CH_2)_6-Cl$,
 $(CH_3O)_2Si(CH_3)-(CH_2)_6-Br$, $(CH_3CH_2O)_2Si(CH_3)-(CH_2)_6-Cl$,
 $(CH_3CH_2O)_2Si(CH_3)-(CH_2)_6-Br$, $CH_3OSi(CH_3)_2-(CH_2)_6-C$
 l ,
 $CH_3OSi(CH_3)_2-(CH_2)_6-Br$, $CH_3CH_2OSi(CH_3)_2-(CH_2)_6-Cl$,
 $CH_3CH_2OSi(CH_3)_2-(CH_2)_6-Br$,
【0015】 $(CH_3O)_3Si-(CH_2)_8-Br$, $(CH_3CH_2O)_3Si-(C$
 $H_2)_8-Br$, $(CH_3O)_2Si(CH_3)-(CH_2)_8-Br$,
 $(CH_3CH_2O)_2Si(CH_3)-(CH_2)_8-Br$, $CH_3OSi(CH_3)_2-(CH_2)_8-B$
r,

$CH_3CH_2OSi(CH_3)_2-(CH_2)_8-Cl$, $(CH_3O)_3Si-(CH_2)_10-Cl$,
 $(CH_3O)_3Si-(CH_2)_10-Br$,
 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_10-Cl$, $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_10-Br$,
 $(CH_3O)_2Si(CH_3)-(CH_2)_10-Cl$, $(CH_3O)_2Si(CH_3)-(CH_2)_10-Br$,
 $(CH_3CH_2O)_2Si(CH_3)-(CH_2)_10-Cl$, $(CH_3CH_2O)_2Si(CH_3)-(C$
 $H_2)_10-Br$,
 $CH_3OSi(CH_3)_2-(CH_2)_10-Cl$, $CH_3OSi(CH_3)_2-(CH_2)_10-Br$,
【0016】
【化7】



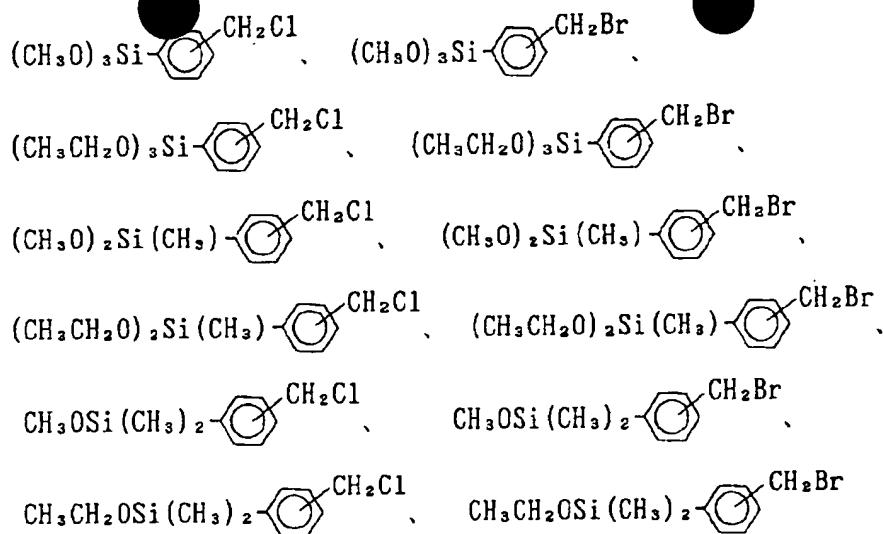
【0017】

【化8】



【0018】

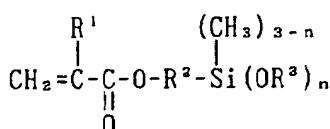
【化9】



9以上の中でも、特に $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ について良好な結果が得られた。

【0019】また、環構造含有第3級アミン化合物としては、化合物それ自体は従来公知である種々のものを使用することが可能であるが、1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene、1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane、1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene、ピリジン、N,N-ジメチルアミリン等が好ましい。反応を低温で行うためにはHCl、HBr等の酸を捕捉する能力の高いことが好ましく、塩基性の高い1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene（以下DBUと略す。）が最も適している。このものには生成する塩が粒径の大きい粗粒状であるため、濾過性に優れるという利点もあるし、さらに、このDBUの塩からはNaOH、KOH等のアルカリ性物質により容易にかつ定量的にDBUが回収できるという利点もある。

【0020】前記の本発明の方法で製造される（メタ）アクリル官能基含有有機珪素化合物は、一般式(III)【化10】



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および n は前記に同じ。）で表される。具体例としてアクリル官能基を有するもののみを以下に示すが、そのアクリル基をメタクリル基に変えたものもまた同様に具体例となる。

【0021】 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{OCH}=\text{CH}_2$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

$\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

$\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

【0022】 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_6\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

$\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_6\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_6\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_6\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_8\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_8\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

$\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_8\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_8\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_8\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_8\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

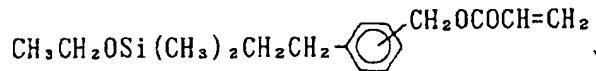
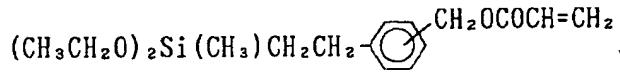
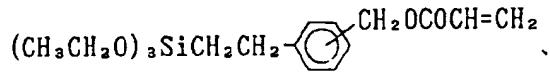
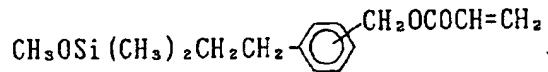
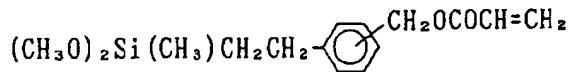
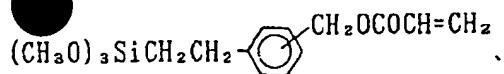
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_{10}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_{10}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

$\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_{10}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_{10}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_{10}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_{10}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

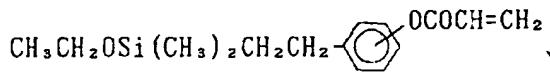
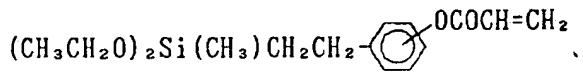
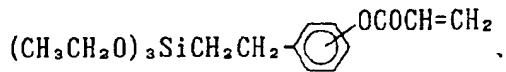
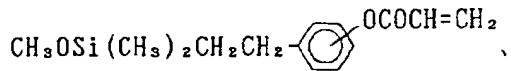
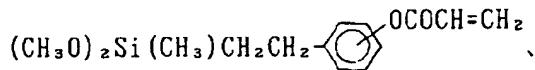
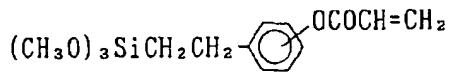
【0023】

【化11】



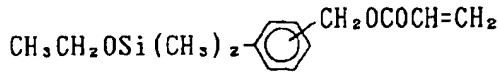
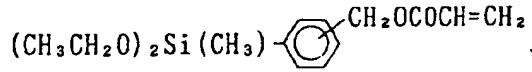
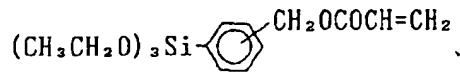
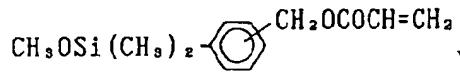
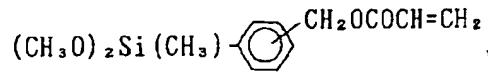
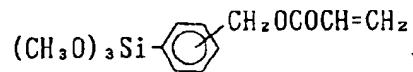
【0024】

【化12】



【0025】

【化13】



【0026】各反応原料のモル比については、一般式(I)

I) で示される有機珪素化合物 1.0mol に対し一般式(I) で示される (メタ) アクリル酸 0.1 ~ 2.0mol を用いて反応させればよいが、好適には 0.5 ~ 1.5mol である。環構造含有第3級アミン化合物は一般式(II) で示される有機珪素化合物 1.0mol に対し 0.1 ~ 2.0mol を用いて反応させればよいが、好適には 0.5 ~ 1.5mol である。反応温度は 30 ~ 150 °C の範囲が好ましいが、より好ましくは 50 ~ 130 °C の範囲である。

【0027】反応を行うに際しては必要に応じて種々の溶剤を使用することができ、ベンゼン、トルエン、キシリレン等の芳香族系溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等の塩素系溶剤、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤などが例示される。

【0028】また、反応時および蒸留時、重合防止のため従来公知の種々の重合禁止剤、例えば、メトキシフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール等に代表されるフェノール系化合物、アミン系化合物、含硫黄化合物などを添加してもよい。

【0029】

【実施例】

実施例 1

ジムロート型冷却器、温度計、窒素導入管、滴下漏斗を備えた 1 リットルのセパラブルフラスコに、DBU を 17.51g (1.15mol) とトルエン 150g を仕込み、これを窒素気流下に攪拌しながら、アクリル酸 79.3g (1.10mol) を室温でゆっくり滴下した。滴下終了後、反応系を 90°C まで加熱し、ここに γ-クロロプロピルメチルジメトキシラン 182.7g (1.00mol) をゆっくり滴下した。滴下終了後、90 ~ 100 °C で 3 時間加熱攪拌し熟成した。熟成終了後、冷却して生成した塩を濾別し、濾過液を蒸留したところ、沸点 98 ~ 99°C / 5Torr で無色透明の液体を 149.7g 得た。この留分を IR、¹H-NMR、MS で分析したところ、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシランであることが確かめられた。この留分の純度は 98.8% で收率は 68.6% であった。

【0030】IR

1726cm⁻¹ : (-COO-)

1409, 1263, 769cm⁻¹ : Si-CH₃

2836, 1194, 1086cm⁻¹ : Si-OCH₃

¹H-NMR δ (ppm)

0.08 (3H, s) : ≡Si-CH₃

0.62 (2H, d-d) : ≡Si-CH₂-CH₂-

1.4 ~ 2.0 (2H, m) : ≡Si-CH₂-CH₂-CH₂-

3.45 (6H, s) : ≡Si-OCH₃

4.04 (2H, t) : -CH₂-CH₂-O-CO-

5.5 ~ 6.5 (3H, m) : -O-CO-CH=CH₂

【0031】実施例 2

実施例 1 における受取側の物質を交換して反応を実施した。量関係は実施例 1 と同じである。すなわち、セパラブルフラスコに γ-クロロプロピルメチルジメトキシランを仕込み、攪拌しながら 90°C であらかじめ反応させた (DBU + アクリル酸) の混合物をゆっくり滴下した。滴下終了後、90 ~ 100 °C で 3 時間加熱攪拌した。この場合の收率は 65.6% であった。

【0032】実施例 3

セパラブルフラスコに γ-クロロプロピルメチルジメトキシランと DBU を仕込み、攪拌しながら 90°C でアクリル酸を滴下する方法で反応を行った。量関係および操作は実施例 1 に準じた。この場合の收率は 63.9% であった。

【0033】実施例 4

実施例 1 における γ-クロロプロピルメチルジメトキシランの代わりに γ-クロロプロピルトリメトキシラン 198.7g (1.00mol) を用いたほかは、実施例 1 と同様にして反応させた。沸点 103°C / 5Torr で無色透明の液体を 164.5g 得た。この留分を IR、¹H-NMR、MS で分析したところ、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシランであることが判明した。この留分の純度は 98.7% で收率は 70.2% であった。

【0034】実施例 5

実施例 1 における γ-クロロプロピルメチルジメトキシランの代わりに γ-クロロプロピルトリエトキシラン 240.8g (1.00mol) を用いたほかは、実施例 1 と同様にして反応させた。沸点 100°C / 4Torr で無色透明の液体を 174.7g 得た。この留分を IR、¹H-NMR、MS で分析したところ、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシランであることが判明した。この留分の純度は 98.6% で收率は 63.2% であった。

【0035】実施例 6

実施例 1 における γ-クロロプロピルメチルジメトキシランの代わりに 10-アクリロキシデシルトリメトキシラン 341.4g (1.00mol) を用いたほかは、実施例 1 と同様にして反応させた。沸点 144°C / 3Torr で無色透明の液体を 150.6g 得た。この留分を IR、¹H-NMR、MS で分析したところ、10-アクリロキシデシルトリメトキシランであることが判明した。この留分の純度は 97.8% で收率は 45.3% であった。

【0036】

【発明の効果】本発明により、取扱が容易で安価な原料を用い、温和な条件で收率良く容易に有機珪素化合物に (メタ) アクリル官能基が導入できるような、新規な製造方法が提供された。また、DBU 等は容易に定量的に回収できるので極めて有利である。